

УДК 661.728.89

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСОНА НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИМИНОДИАЦЕТАТНЫМИ
ГРУППАМИ ***

Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрайт, З. А. Роговин

Среди различных методов модификации свойств целлюлозы научный и практический интерес представляет синтез новых производных целлюлозы, обладающих свойствами селективных ионитов.

Большой интерес для ионообменной хроматографии представляют так называемые полимерные комплексоны, способные образовывать с ионами металлов клешневидные (хелатные) комплексы. Этот интерес объясняется характерной особенностью комплексонов, обладающих различной устойчивостью образуемых ими комплексов в зависимости от природы сорбируемого иона.

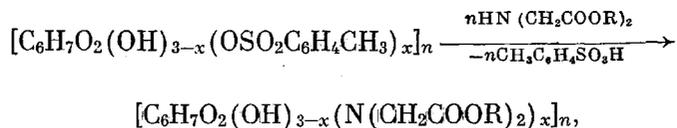
Синтезу ионитов на основе целлюлозы посвящен ряд исследований (см., например, [1—3]). Однако значительно меньше данных имеется о получении на основе целлюлозы полимерных комплексонов. Так, в работе [4] описан синтез привитого сополимера целлюлозы и полиакрилгидроксамовой кислоты, избирательно связывающего из растворов ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} .

Значительный интерес представляют полимерные комплексоны с группировками иминодиуксусной кислоты (ИДК). Синтез этих комплексонов был осуществлен путем ряда химических превращений сополимера стирола и дивинилбензола [5], а также при конденсации *m*-фенилендиамина с формальдегидом и монохлоруксусной кислотой [6].

Целью проведенных нами исследований было получение селективного ионита на основе целлюлозы, содержащего остатки иминодиуксусной кислоты, по реакции нуклеофильного замещения при взаимодействии тозилowego эфира целлюлозы различной степени замещения с ИДК и ее диэтиловым эфиром.

Тозилевый эфир целлюлозы [7] и диэтиловый эфир иминодиуксусной кислоты [8] были получены по описанной в литературе методике.

Реакция протекает по следующей схеме:



где $R = H, C_2H_5$.

* 187-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

В качестве растворителя ИДК использовали диметилформамид (ДМФ)*.

Так как тозилый эфир целлюлозы при степени замещения, меньшей значения 1,8, нерастворим в ДМФ, то реакция протекала в гетерогенной среде.

Было исследовано влияние температуры, продолжительности реакции и молярного соотношения «нуклеофильный реагент — тозилцеллюлоза» на состав получаемого производного целлюлозы.

Таблица 1

Влияние температуры и продолжительности реакции на состав производного целлюлозы, содержащего иминодиацетатные группы

Условия реакции		Состав продуктов реакции					Емкость по 0,1 н. NaOH, мг-экв/г	
температура, °C	продолжительность, мин.	содержание азота, %	значение γ , рассчитанное по азоту	содержание серы, %	значение γ , рассчитанное по сере	содержание групп COOH, %	вычислено	найдено
100	180	0,30	8,06	11,46	135,0	1,55	0,40	0,34
100	360	0,82	21,8	10,63	119,5	4,5	1,13	1,0
110	180	1,03	28,55	10,55	130,5	6,4	1,45	1,42
110	360	1,67	46,5	9,3	113,0	10,3	2,4	2,3
110	720	2,35	58,3	7,10	77,0	14,0	3,4	3,10
120	180	1,23	31,0	9,26	103,5	7,6	1,7	1,68
120	360	2,0	52,4	8,20	94,4	12,5	2,95	2,78
120	720	2,7	69,6	6,87	77,5	16,8	3,85	3,74
140	180	2,24	48,9	5,96	57,1	13,8	3,	3,07
140	360	2,70	56,7	4,73	43,5	16,5	3,83	3,67

Примечание. Содержание серы в исходном тозилате целлюлозы 12,6% ($\gamma = 160$); модуль ванны 1 : 20; число молей ИДК на 1 моль тозилата целлюлозы равно 5.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, с увеличением продолжительности и повышением температуры реакции степень замещения, рассчитанная по содержанию азота, увеличивается. Одновременно понижается содержание серы в продукте реакции как в результате замещения тозильных групп на остатки ИДК, так и в результате протекания побочных реакций омыления и образования ангидроциклов [9].

Протекание побочных реакций становится особенно заметным при повышении температуры реакции выше 120°.

При проведении синтеза ионита с иминодиацетатными группами при 140° реакция протекает со значительно более высокой скоростью, особенно в начальный период; однако процесс сопровождается интенсивной деструкцией целлюлозного материала. При увеличении времени реакции свыше 4 час. при 140° и свыше 10 час. при 120° резко снижается выход продуктов реакции.

Как видно из приведенных данных, при взаимодействии тозилowego эфира целлюлозы ($\gamma = 160$) с ИДК в среде ДМФ при 120° можно получить смешанное производное целлюлозы с максимальным содержанием иминодиацетатных групп, соответствующим значению $\gamma = 60-70$ (рассчитано по содержанию азота). Обменная емкость (по 0,1 н. NaOH) составляет 2,5—3,5 мг-экв/г.

Однако при проведении синтеза в указанных условиях ионит наряду с остатками ИДК содержал значительное количество тозильных групп ($\gamma = 75-95$).

* Растворимость ИДК в ДМФ невелика (до 2%). Несмотря на то, что при проведении реакции в ДМФ был использован большой избыток ИДК (3—5 молей на 1 моль тозилата целлюлозы), реакция практически протекала при постоянной концентрации ИДК в растворе.

С целью увеличения степени замещения тозилльных групп на остатки ИДК в качестве нуклеофильного реагента был использован диэтиловый эфир иминодиуксусной кислоты, хорошо растворимый в ДМФ. Реакцию проводили при 120° в течение различного времени. В полученных продуктах определяли содержание серы, азота, этоксильных и карбоксильных групп после омыления продукта реакции. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние условий реакции на продукт взаимодействия тозиллового эфира целлюлозы ($\gamma = 160$) с диэтиловым эфиром иминодиуксусной кислоты

Продолжительность реакции, мин.	Состав продуктов реакции					Содержание групп -COOH после омыления, %	Степень замещения (значение γ), расчитанная по содержанию групп -COOH
	содержание азота, %	значение γ , расчитанное по азоту	содержание серы, %	значение γ , расчитанное по сере	степень замещения (значение γ), расчитанная по содержанию групп OC_2H_5		
30	0,35	9,3	11,7	147,0	4,6	1,9	8,35
60	0,45	13,0	11,35	144,5	8,5	2,7	11,90
120	0,65	18,85	10,9	138,0	12,3	3,9	17,35
180	1,05	30,7	9,95	127,4	19,6	6,6	28,6
300	1,30	37,7	9,2	116,5	26,2	8,5	36,3
360	1,44	41,7	8,85	111,5	30,5	9,4	39,4

Примечание. Модуль ванны 1 : 20; число молей диэтилового эфира ИДК на 1 моль тозилата целлюлозы равно 5.

Как видно из приведенных выше данных, максимальная степень замещения тозилльных групп на остатки диэтилового эфира ИДК за 6 час. соответствует значению $\gamma = 41,7$. Продукт реакции содержит значительное количество тозилльных групп ($\gamma = 111,5$). Расчет степени замещения по этоксильным группам (см. табл. 2) дает заниженные результаты, что указывает, по-видимому, на частичное омыление этоксильных групп в продукте взаимодействия тозилата целлюлозы с диэтиловым эфиром ИДК в процессе реакции.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, при использовании диэтилового эфира ИДК не удастся получить продукта с более высокой степенью замещения, чем при использовании иминодиуксусной кислоты. Кроме того, при омылении этоксильных групп (0,5 н. спиртовым раствором КОН при температуре кипения в течение 10—12 час.) имеет место интенсивная деструкция ионита, приводящая к резкому понижению выхода продукта реакции, вследствие чего этот метод получения ионита, содержащего иминодиацетатные группы, не может быть рекомендован для практического использования.

Учитывая, что во всех опытах, в которых был использован тозилат целлюлозы с высокой степенью замещения ($\gamma = 160$) продукт реакции содержал значительное количество серы, для получения ионита, не содержащего тозилльных групп, мы использовали в качестве исходного продукта тозилат целлюлозы с низкой степенью замещения ($\gamma = 32$). Реакцию проводили в среде ДМФ при 120°.

Продукт, не содержащий серы, был получен при проведении реакции в течение 16—17 час. при модуле ванны 1 : 20 и молярном соотношении ИДК : тозилат целлюлозы — 5 : 1. Степень замещения этого продукта соответствует значению $\gamma = 29—30$ (расчитано по содержанию азота). Содержание карбоксильных групп равно 12,5—13,5%, а емкость (по 0,1 н.

NaOH) — 2,5 мг-экв/г. Полученный ионит представляет собой волокнистый материал.

Проведены предварительные исследования свойств полученного ионита. Обменная емкость определена в статических условиях по катионам Ni^{2+} и Cu^{2+} в области рН, оптимальной для указанных ионов (см. [5]). На основании значений концентрации катиона в растворе до и после обработки рассчитывали обменную емкость по указанным катионам: по катиону Ni^{2+} она была равна 2,43 мг-экв/г, по катиону Cu^{2+} — 1,5 мг-экв/г.

Методическая часть

Производное целлюлозы, содержащее иминодиацетатные группы. В раствор 1 г тозилата целлюлозы в 20 мг сухого ДМФ вводят расчетное количество иминодиуксусной кислоты или ее диэтилового эфира. Реакцию проводят при 100—140° при энергичном перемешивании. По окончании реакции продукты выделяют высаживанием в 5%-ный водный раствор NH_3 , затем промывают до нейтральной реакции и высушивают при 60° в вакууме.

Определение статической емкости ионита. Навеску ~1,5 г синтезированного ионита заливают 100 мл соответствующего буферного раствора (в случае Cu^{2+} рН = 9,0, в случае Ni^{2+} рН = 7,0) и оставляют на 24 часа, после чего ионит отфильтровывают и высушивают до постоянного веса. Абсолютно сухие навески по 1 г заливают 100 мл 0,05 М раствора соли металла ($CuCl_2$ и $NiCl_2$) в соответствующем буферном растворе. Через 24 часа навески ионита отфильтровывают, а в фильтрате методом комплексометрического титрования определяют концентрацию катиона [10].

Выводы

1. Синтезирован полимерный комплексон на основе модифицированной целлюлозы, содержащий иминодиацетатные группы, взаимодействием тозилата целлюлозы с иминодиуксусной кислотой. Максимальная степень замещения полученного ионита соответствует значению $\gamma = 69,6$ (рассчитано по содержанию азота), емкость по 0,1 н. NaOH равна 2,5—3,5 мг-экв/г.

2. Показано, что синтезированный ионит образует комплексы с ионами Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
16 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Jurgens, J. D. Guthrie, J. D. Reid, Text. Res. J., 18, 42, 1948.
2. C. L. Hoffpauir, J. D. Guthrie, Text. Res. J., 20, 617, 1950.
3. E. A. Peterson, H. A. Sober, J. Amer. Chem. Soc., 78, 751, 1956.
4. М. Д. Балабаева, Т. В. Владимирова, Л. С. Гальбрайх, Р. Г. Жбанков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, 205, 1965.
5. Е. Б. Тростянская, Г. З. Нефедова, Ж. аналит. химии, 17, 411, 1962.
6. E. Blasius, Analyt. Chem., 151, 181, 1956.
7. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 369.
8. Beilsteins Handbuch für Organische Chemie, 14, 365, 1931.
9. З. А. Роговин, Г. В. Владимирова, Высокомолек. соед., 2, 341, 1960.
10. Т. Шварценбах, Комплексометрия, Изд. иностр. лит., 1958.

SYNTHESIS OF POLYMERIC COMPLEXING AGENT BASED ON THE MODIFIED CELLULOSE WITH IMINODIACETATE GROUPS

E. A. Chaikina, L. S. Galbraikh, Z. A. Rogovin

Summary

By means of nucleophilic substitution the synthesis of the polymeric complexing agent based on the modified cellulose with iminodiacetate groups was carried out. The influence of temperature on the degree of substitution of tosyl groups on the iminodiacetate residues in cellulose tosylate was studied. Perposing to prepare ionit which does not contain tosil groups the cellulose tosylate with low degree of substitution ($\gamma = 32$) was used. The exchange capacity of prepared ion exchange resin (measured with, 0,1 N NaOH) 2,5—3,5 mg-equiv/g. It was shown that the synthesised ionite forms complexes with Cu^{+2} and Ni^{+2} ions.